BEITRAG ZU DEN METHODEN

DER

TITRIMETRISCHEN BESTIMMUNG

DER

WASSERHÄRTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

GESAMMTEN MEDIZIN

DER

HOHEN MEDICINISCHEN FAKULTAET

DER

KÖNIGL FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

AM 9. MÄRZ 1889 VORGELEGT VON

BERTHOLD EISENSTAEDT
AUS ASCHERSLEBEN.

MÜNCHEN 1889.
BUCHDRUCKEREI VON M. ERNST.

BEITRAG ZU DEN METHODEN

DER

TITRIMETRISCHEN BESTIMMUNG

DER

WASSERHÄRTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

GESAMMTEN MEDIZIN

DER

HOHEN MEDICINISCHEN FAKULTAET

DER

KÖNIGL FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

AM 9. MÄRZ 1889 VORGELEGT VON

BERTHOLD EISENSTAEDT
AUS ASCHERSLEBEN.

MÜNCHEN 1889.
BUCHDRUCKEREI VON M. ERNST.

GEDRUCKT MIT GENEHMIGUNG

DER

MEDICINISCHEN FACULTÄT ZU ERLANGEN.

REFERENT: PROF. DR. J. ROSENTHAL.

GEWIDMET

MEINEN FERNEN, TEUREN ELTERN

IN

KINDLICHER LIEBE UND DANKBARKEIT.

Die Frage nach der Beschaffenheit eines guten Wassers, wie es zum Gebrauche im Hause und zu industriellen Zwecken gefordert wird, ist in den letzten Jahren mehr und mehr in den Vordergrund getreten, seitdem die Hygiene die Untersuchung in die Hand genommen hat, und die bisher bekannten Methoden, das Wasser gerade in Bezug auf seine Verwendbarkeit im Haushalt und zu gewerblichen Zwecken zu analysiren, sind von der hygienischen Chemie weiter ausgebildet und neben diesen eine Reihe neuer aufgefunden worden. Früher war die Untersuchung des Wassers ganz den Chemikern überlassen. Von einer vollständigen chemischen Analyse kann indess die Hygiene in den meisten Fällen absehen; für sie kommt es nur darauf an, durch sichere und rasch auszuführende Methoden den Nachweis zu liefern, dass ein Wasser keine der Gesundheit der Consumenten schädliche und seine gewerbliche Verwendung verbietende Stoffe enthält.

Der Mensch hat das Wasser für viele Zwecke nöthig, einmal um feste Nahrungsmittel zu erweichen oder aufzulösen, um sie leichter kau- und verdaubar zu machen; zweitens, um eine genügend Menge Blut und die Gewebe des Körpers zu unterhalten; drittens, die in dem Körper zu bewegenden Stoffe aufgelöst oder aufgeschwemmt zu erhalten; viertens, um einen

Teil der darin enthaltenen anorganischen Verbindungen zur Bildung von Bestandteilen des Körpers und zum Aufbau von Organen zu verwenden; fünftens, um das verbrauchte Material aus dem Körper wegzuführen; sechstens, um dem Körper unmittelbar Wärme zuzuführen oder ihm solche mittels der Transpiration durch die Haut oder auf anderen Wegen zu entziehen. Einige dieser Funktionen verrichtet das Wasser im flüssigen Zustande, andere in der Form von Dampf. — Von welcher Bedeutung diese Funktionen für die Unterhaltung der Lebensvorgänge sind, erhellt aus einer Betrachtung der in verschiedenen Nahrungsmitteln und den festen, flüssigen und gasigen Ausleerungen enthaltenen Wassermengen.

Die Beschaffung eines guten Wassers ist daher eine der wichtigsten Tagesfragen, und man gibt sich die grösste Mühe, Mittel zu finden, durch welche Verunreinigungen der Quellen, der Brunnen und Wasserläufe vermieden werden können.

Das Wasser enthält in den verschiedenen Formen, in welchen es zu Tage tritt und zur Verwendung kommt, sei es als Brunnen- oder Quell- oder Flusswasser, stets eine gewisse Menge Mineralsubstanzen in Lösung, so namentlich Calcium- und Magnesiumsalze. Der Körper bedarf aber gerade dieser Stoffe zum Aufbau, besonders der Calciumsalze, und muss sie in den flüssigen oder festen Nahrungsmitteln zu sich nehmen. Desshalb kann auch Wasser, welches diese Salze enthält, nicht als unreines angesehen werden. — Bei Verwendung des Wassers zu technischen Zwecken, beispielsweise zur Speisung von Dampfkesseln, kommt der Kalkgehalt deswegen in Frage, weil ein kalkreiches

Wasser die Bildung des Kesselsteines herbeiführt. Von wie grosser Bedeutung dieser Umstand ist, braucht hier nicht weiter ausgeführt zu werden. Dem Trinkwasser verleihen Kalk- und Magnesiaverbindungen einen specifischen Geschmack.

Wir unterscheiden je nach dem Gehalt an diesen Salzen weiches und hartes Wasser; ist das Wasser kalkarm d. h. sehr weich, so schmeckt es fade; eine gewisse Menge von Kalksalzen ist also angenehm. Ist es aber kalkreich, d. h. sehr hart, dann schmeckt es auch wieder nicht gut und soll für den Magen, wenigstens bei solchen, die es nicht gewöhnt sind, nicht zuträglich sein. Es ist sogar behauptet worden, dass zu hartes Wasser Schuld am Kretinismus sei, wie namentlich in gewissen Gegenden der Alpen beobachtet wurde.

In ökonomischer Beziehung ist gleichfalls der Kalkgehalt wohl zu berücksichtigen, und unsere Hausfrauen wissen ganz genau, welche Nachtheile die Verwendung kalkreichen Wassers mit sich bringt. Gibt man derartiges Wasser mit Seife zusammen, so bildet sich unlösliche Kalkseife, und dieser Umstand hat einen ungewöhnlich grossen Verbrauch von Seife zur Folge. Der Nutzen der Seife besteht ja gerade darin, dass Wasser, in welchem Seife gelöst ist, Fett reichlich aufnimmt und demzufolge den an der Haut oder der Wäsche durch das Fett anhaftenden Schmutz leichter ablösbar macht. Wenn aber die Seife in unlösliche Verbindungen übergeführt wird, so kann sie ihren Zweck nicht mehr erfüllen. In ähnlicher Weise bilden sich beim Kochen gewisser Substanzen z. B. der Hülsenfrüchte mit kalkhaltigem Wasser in den Schalen

derselben unlösliche Verbindungen, sodass man z B. Erbsen in kalkhaltigem Wasser nicht weich kochen kann und dass man beim Anbrühen von Kaffee oder Thee mit solchem Wasser schwächere Infuse erhält.

Ganz so wie Calciumsalze wirken auch andere Metallverbindungen, besonders die des Magnesiums, welche neben den ersteren fast stets im Wasser vorkommen.

Den Gehalt an diesen Mineralsubstanzen, welche das Wasser hart machen, nennt man summarisch die Härte des Wassers. Diese selbst unterscheidet man gewöhnlich in Gesammthärte, d. i. die Härte, welche das frisch geschöpfte Wasser zeigt, und in permanente Härte, diejenige, welche sich noch im gekochten Wasser zeigt; die Differenz beider pflegt man als vorübergehende Härte zu bezeichnen Letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Bicarbonaten des Calciums und eventuell des Magnesiums. Calciumcarbonat ist nämlich in reinem Wasser so gut wie unlöslich, in kohlensäurehaltigem Wasser dagegen etwas löslich. Die nie fehlende freie Kohlensäure des Wassers geht aber beim Kochen fort und Calciumcarbonat scheidet sich als secundäres Salz aus.

Die Härte eines Wassers wird in sogenannten Härtegraden angegeben; diese Härtegrade sind die gebräuchlichen Maasse. Bei der Wahl des Maasstabes ist man in Deutschland von der Wirkung eines bestimmten Calciumoxydgehalts ausgegangen und hat als passende Einheit einen Gehalt von 0,01 g CaO im Liter Wasser zu Grunde gelegt: diesen Kalkgehalt bezeichnet man als einen Härtegrad oder genauer als einen deutschen Härtegrad, einen Gehalt

von 0,02 CaO im Liter als zwei Härtegrade u. s. f. Künstlich lassen sich Wässer von verschiedenen Härtegraden leicht bereiten, und es lässt sich deren Wirkung auf eine geeignete Maassflüssigkeit z. B. auf Seifelösung ohne Weiteres feststellen. Diese Wirkung der künstlichen (Normal-) Wässer von bekannter Härte dient nun zum Vergleich bei der Feststellung der Härte natürlicher Wässer. Diese letztere aber ist bedingt durch die Gesammtmenge der in dem betr. Wasser enthaltenen hartmachenden Substanzen, und bei der Prüfung eines natürlichen Wassers gegen Seifelösung nehmen alle diese Substanzen an der Reaction Teil; ihre Gesammtmenge tritt hier an die Stelle des CaO eines künstlichen (Normal-) Wassers von bestimmter Härte. Wenn nun in 1 Liter eines natürlichen Wassers so viel hartmachende Substanzen gelöst sind, dass sie ebensoviel Seife zu zersetzen vermögen wie 0,01 g Calciumoxyd, so ist dasselbe in Bezug auf seine Härte einem Wasser mit 0,01 g CaO im Liter gleichwertig d. h. es zeigt einen deutschen Härtegrad. In Frankreich berechnet man die Härte nach dem Gehalt an Calciumcarbonat. Ein französischer Härtegrad ist gleich 0,56 deutschen. In England bedeutet ein Härtegrad einen Gehalt von 1 gr. Calciumcarbonat auf 1 Gallone Wasser. Ein englischer Härtegrad ist gleich 0,8 deutschen. Wir können dieses Verhältniss also folgendermassen ausdrücken: 0,56 deutsche = 1 französischen = 0,70 englischen, oder wir können bei Zugrundelegung der deutschen Härtegrade nach folgenden Gleichungen:

$$D \times 1{,}7857 = F \text{ und}$$
$$D \times 1{,}25 = E$$

zu den entsprechenden französischen und englischen Graden gelangen.

Zur Bestimmung der Wasserhärte sind verschiedene Methoden angegeben worden, so von Clark[1]), von Boudet und Boutron[2]) und von Wilson[3]). Rosenthal hat eine Modification der älteren Methode angegeben, auf welche später noch zurückzukommen ist.

Alle Methoden, nach welchen die Härte mit Hülfe von Seifelösung bestimmt wird, beruhen der Hauptsache nach auf demselben bereits kurz erwähnten Principe, nämlich der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den gelösten neutralen Salzen der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, wobei sich die genannten Metalle in Verbindung mit Fettsäure ausscheiden und lösliche Kaliumsalze der früher mit ihnen vereinigten Säuren resultiren. Sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seifelösung in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht durch Schütteln ein Schaum, welcher nach einigen Minuten nicht mehr verschwindet: es ist dies das Zeichen des beendigten Versuches. Die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums wirken insofern verschieden auf Seifelösung ein, als durch fettsaures Alkali neutrale Baryumsalze früher und in kürzerer Zeit als Caliumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden.

Da gleiche Theile Seife immer die gleiche Menge

---

1) Repertory of Patent Inventions. 1841. Jahresber. f. Chemie 1850. 608.

2) Chem. Centralblatt 1855. 343. Hydrotimetrie par Boutron et Boudet. Libr. Masson, Paris.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie CXIX 318.

Erdalkalisalze zersetzen, so lässt sich leicht ein Titrirverfahren auf diese Reaction gründen, wenn nur ein Indicator vorhanden ist, der prompt anzeigt, wenn die Zersetzung des vorhandenen Erdalkalisalzes beendet ist und der erste Ueberschuss der Seifelösung nunmehr frei bestehen bleibt. Einen solchen Indicator hat man aber in der Schaumbildung, die durch unzersetzte Seife in Wasser beim Schütteln hervorgerufen wird, da Seifelösungen selbst in grosser Verdünnung eine solche Cohäsion ihrer Moleküle zeigen, dass sich darin Luftblasen mit äusserst resistenter Hülle bilden lassen. Diese Reactionen sind nun zur Bestimmung des Kalks und der Magnesia im Wasser verwerthet worden, und zwar sind im Wesentlichen drei Modificationen der Methode der Seifetitrirung bekannt, die sich kurz dahin charakterisiren lassen, dass die erste, die Clark'sche Methode, die genaueste aber auch umständlichste, dass die zweite, nach Boutron und Boudet, einfacher, aber wegen der etwas geringeren Genauigkeit hauptsächlich zu vorläufigen, raschen Bestimmungen brauchbar ist; während endlich die dritte, von Wilson angegebene Methode sich nur zur Ermittlung des Kalkgehaltes des Wassers eignet.

Da bei den von mir ausgeführten Versuchen nach der Clark'schen Methode verfahren wurde, dürfte es angezeigt sein, dieselbe näher zu beschreiben. Zum Clark'schen Verfahren sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Seifelösung.

Für die Herstellung dieser Lösung hat Flügge[1]) folgende Vorschrift gegeben:

1) Flügge, Hygienische Untersuchungsmethoden p. 289.

150 gr. Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Teilen reinen Kaliumcarbonats verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist; man zieht diese mit starkem Alkohol aus, lässt absitzen, filtrirt, destillirt den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

20 Teile der so bereiteten Seife werden in 1000 Teilen verdünnten Alkohols von 56° Tralles gelöst. Dann bringt man 100 ccm der gleich zu erwähnenden Baryumnitratlösung in ein Stöpselglas und lässt aus einer Bürette Seifelösung zufliessen, bis bleibender Schaum beim Schütteln entsteht. Bei Einhaltung der vorgeschriebenen Verhältnisse sind dazu weniger als 45 ccm Seifelösung nöthig; die letztere wird dann mit Alkohol von 56° Tr. so weit verdünnt, dass von der Seifelösung genau 45 ccm erforderlich sind, um in 100 ccm Baryumnitratlösung den bleibenden Schaum hervorzurufen.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Herstellung der Seifelösung wechselnde Resultate ergibt, je nach der Wassermenge, welche die eingedampfte und eingetrocknete Seife zurückhält. Ferner ist darauf zu achten, dass der alkoholische Extrakt einige Zeit stehen bleibt: derselbe darf auch nach mehrtägigem Stehen keine Trübung mehr zeigen. Man beobachtet nämlich sehr häufig, dass, wenn man den frisch bereiteten Extrakt nach kürzerer Zeit filtrirt und das Filtrat bei kühlerer Temperatur 24 Stunden stehen lässt, erneute Trübung oder Sediment auftritt. In solchem Falle ist die Lösung von neuem zu filtriren. Der Alkohol wird erst dann abdestillirt, wenn die Lösung dauernd klar bleibt.

2. Baryumnitratlösung.

Das Normalwasser von 12 Härtegraden, dessen man bei dem Clark'schen Verfahren zur Einstellung der Seifelösung bedarf, bereitet man durch Auflösen nicht einer Calcium-, sondern einer Baryumverbindung in destillirtem Wasser, da die letzteren leichter im Zustande absoluter Reinheit zu erhalten und sicherer genau abzuwägen sind. Man verwendet am besten Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$. Mit Hülfe dieses Salzes bereitet man sich ein 12gradiges Wasser, indem man die 12 Centigr. CaO äquivalente Menge desselben zum Liter auflöst.

0,559 g bei 100° getrocknetes reines Baryumnitrat werden zum Liter Wasser aufgelöst; 100 ccm dieser Lösung enthalten die 12 mgr. Kalk entsprechende Menge Barytsalz. Es entspricht nämlich ein Molekül Baryumnitrat einem Molekül Calciumoxyd und es verhalten sich diese Salze daher wie ihre Molekulargewichte, also

$$Ba(NO_3)_2 : CaO = 261 : 56.$$

1 Teil CaO ist demnach $= \frac{261}{56}$ Teilen $Ba(NO_3)_2$,

12 Teile $CaO = \frac{261}{56} \times 12 = 55{,}9$ Teile $Ba(NO_3)_2$

oder 0,12 g CaO sind 0,559 g $Ba(NO_3)_2$ äquivalent.

Der Titer der Seifelösung soll, wie oben bemerkt, so gewählt werden, dass auf 100 ccm Baryumnitratlösung 45 ccm Seifelösung verbraucht werden. Das ist nach vorstehenden Ausführungen gleich bedeutend damit, dass 45 ccm Seifelösung 12 mgr CaO zu zersetzen vermögen.

Ein Umstand, welcher den Werth der Clark'schen

Methode nicht unerheblich beeinträchtigt und welcher bei Anwendung derselben stets berücksichtigt werden muss, ist folgender. Der Verbrauch an Seife ist den Härtegraden nicht proportional, so zwar, dass, während auf 100 ccm 12gradigen Wasser 45 ccm Seifelösung verbraucht werden, ein 6gradiges Wasser nicht 22,5, sondern 24,4 ccm und ein 3gradiges Wasser wiederum nicht 12,2, sondern 13,2 ccm Seifelösung erfordert. Prüft man die ganze Reihe der Wässer von 1—12 Härtegraden durch, so erhält man für den Seifeverbrauch eine Zahlenfolge, in welcher sich eine Gesetzmässigkeit nicht erkennen lässt.

Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in der vorübergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfange bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalimetalle in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlasst und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalimetalle mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalimetallsalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern. —

Die den einzelnen Härtegraden (von 1 bis 12) entsprechenden Mengen Seifelösung sind von Faisst und Knauss[1]) genau ermittelt und in einer Tabelle zusammengestellt worden. Bei Anwenduug des Clarkschen Verfahrens ist es unbedingt nöthig, diese Tabelle

1) Tiemann-Gärtner, Untersuchung des Wassers, S. 70.

stets zur Hand zu haben. Hat man durch den Versuch die Anzahl ccm Seifelösung festgestellt, welche in 100 ccm des zu prüfenden Wassers den charakteristischen Schaum hervorrufen, so entnimmt man der Tabelle die dieser Zahl entsprechenden Härtegrade.

Um auch die übrigen Methoden kurz zu erwähnen, sei folgendes bemerkt. Die Boutron und Boudet'sche Methode arbeitet mit concentrirterer Seifelösung, infolge dessen fallen die unvermeidlichen Fehler mehr ins Gewicht. Wilson sucht die Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seifelösung durch Zusatz einer Sodalösung zum Wasser zu vermeiden. Auch verwendet er statt des Baryumnitrates eine Lösung von Calciumchlorid. Diese Methode ist nur zu verwenden, wo Wasser vorliegt, welches frei von Magnesiumverbindungen ist. Diese erschweren nämlich das Erkennen der Endreaktion; der Schaum, der noch vor der vollständigen Ausfällung der Magnesiumverbindungen entsteht, verschwindet so schwer, dass er viel zu früh die Endreaktion vortäuscht.

Den Anlass zur Anstellung der nachfolgenden Versuche gab die Beobachtung, dass die Umsetzung der Erdalkalisalze mit den Seifen keineswegs in immer übereinstimmender Weise erfolgt.

Von den Magnesiumverbindungen weiss man, dass sie schwerer und weit unvollkommnerer gefällt werden, als die Kalksalze; sind sie in grösserer Menge vorhanden, so bilden sie leicht Häutchen und Membranen, welche die gleichmässige Mischung der Flüssigkeit hindern.

Darüber indess, ob nicht auch andere Metallsalze, namentlich wenn sie in erheblicher Menge im Wasser

enthalten sind, die Härteprüfung erschweren, liegen nur wenige Angaben vor. Ich habe festzustellen versucht, in wieweit derartige Salzlösungen von bekanntem Gehalte auf die Härtebestimmung einwirken; und zwar wurden Lösungen von Salzen verwendet, welche gelegentlich in den gewöhnlichen Wässern vorkommen. Die Bestimmungen selbst wurden mit der vorher nach dem Clark'schen Verfahren eingestellten Seifelösung gemacht; es wurden 100 ccm der betreffenden Salzlösung titrirt, nachdem für 100 ccm der Baryumnitratlösung die Seifelösung auf 45 eingestellt war.

Von Salzen selbst wurden verwendet:

Kaliumchlorid
Natriumsulfat
Ammoniumchlorid
Kaliumnitrat
Natriumbicarbonat
Natriumnitrit
Natriumcarbonat
Kaliumcarbonat
Natriumacetat

und zwar zuerst in 3 pCt., dann 1/2- und schliesslich in 1/4 pCt. Lösung. Zur Auflösung der Salze wurde destillirtes Wasser benutzt, von welchem sich bei den ersten Prüfungen ergab, dass es selbst 1,2 ccm Seifelösung zur Schaumbildung benöthigte. Dieser Werth, der „Wasserfaktor" war jedoch nicht konstant, er schwankte vielmehr zwischen 1,2 bis 3 ccm. Es wurde nicht immer das gleiche Wasser verwendet, sondern solches, welches aus verschiedenen Destillationsprocessen erhalten war. Da sich dasselbe bei der qualitativen Prüfung stets als absolut rein erwies, so dürften jene

Schwankungen durch einen wechselnden Gehalt an gelöster Kohlensäure bedingt gewesen sein.

Geprüft wurde der Einfluss der angeführten Salze auf die Härtebestimmung am Leitungswasser, welches auf 100 ccm 44 Seifelösung erforderte, mithin der Barytlösung, von welcher ausgegangen wurde und die den Härtegrad 12 zeigte, ziemlich gleich stand. Mit diesem Wasser wurden einige grössere Flaschen auf einmal gefüllt und aus diesem Vorrath die zu den einzelnen Proben erforderliche Menge entnommen.

Das Verfahren selbst ist aus nachstehenden Tabellen ersichtlich.

Natriumbicarbonat.

100 ccm	destill. Wasser	brauchten . . .	2,4 ccm		
100 »	Leitungswasser	. . . . .	44,0 »		
100 »	3 pCt. $NaHCO_3$	. . . . .	2,4 »		Seifelösung
50 »	3 »	» + 50 Leitsgw.	. 15,2 »		
100 »	1/2 »	»	0,8 »		
50 »	1/2 »	» + 50 Leitsgw.	. 15,0 »		
100 »	1/4 »	»	1,6 »		

Kaliumchlorid.

100 ccm	3 pCt. KCl.	brauchten . .	6,0 ccm		
50 »	3 »	» + 50 Leitgsw.	19,0 »		Seifelösung
100 »	1/2 »	»	4,0 »		
50 »	1/2 »	» + 50 Leitgsw.	21,0 »		
100 »	1/4 »	»	3,0 »		

Natriumsulfat.

100 ccm	3 pCt. Na_2SO_4	brauchten . . .	12,0 ccm		
50 »	3 »	» + 50 Leitgsw.	. 17,0 »		Seifelösung
100 »	1/2 »	»	2,0 »		
50 »	1/2 »	» + 50 Leitgsw.	. 17,0 »		
100 »	1/4 »	»	2,4 »		

Ammoniumchlorid.

100	ccm	3	pCt.	NH_4Cl	brauchten . . .	21,0 ccm
50	»	3	»	»	+ 50 Leitsgw. . .	33,0 »
100	»	1/2	»		. . . . .	22,0 »
50	»	1/2	»	»	+ 50 Leitsgw. . .	23,0 »
100	»	1/4	»	»	. . . . .	10,0 »

Seifelösung

Kaliumnitrat.

100	ccm	3	pCt.	KNO_3	brauchten . . .	6,0 ccm
50	»	3	»	»	+ 50 Leitsgw. .	19,0 »
100	»	1/2	»	»	. . . . .	3,0 »
50	»	1/2	»	»	+ 50 Leitsgw. .	22,0 »
100	»	1/4	»	»	. . . . .	2,0 »

Seifelösung

Natriumnitrit.

100	ccm	3	pCt.	$NaNO_2$	brauchten . . .	18,0 ccm
50	»	3	»	»	+ 50 Leitsgw. .	15,0 »
100	»	1/2	»	»	. . . . .	1,2 »
50	»	1/2	»	»	+ 50 Leitgsw. .	17,0 »
100	»	1/4	»	»	. . . . .	0,8 »

Seifelösung

Natriumcarbonat.

100	ccm	3	pCt.	Na_2CO_3	brauchten . . ,	0,4 ccm
50	»	3	»	»	+ 50 Leitgsw. .	11,0 »
100	»	1/2	»	»	. . . . .	0,4 »
50	»	1/2	»	»	+ 50 Leitgsw. .	14,0 »
100	»	1/4	»	»	. . . . .	0,4 »

Seifelösung

Kaliumcarbonat.

100	ccm	3	pCt.	K_2CO_3	brauchten . . .	0,4 ccm
50	»	3	»	»	+ 50 Leitsw. . .	8,4 »
100	»	1/2	»	»	. . . . .	0,4 »
50	»	1/2	»	»	+ 50 Leitgsw. .	14,4 »
100	»	1/4	»	»	. . . . .	0,4 »

Seifelösung

Natriumacetat.

100	ccm	3	pCt.	$C_2H_3O_2Na$	brauchten . .	8,0	ccm
50	»	3	»	»	+ 50 Leitgsw. .	16,0	»
100	»	1/2	»	»	. . . . .	3,0	»
50	»	1/2	»	»	+ 50 Leitgsw. .	20,0	»
100	»	1/4	»	»	. . . . .	2,0	»

Seifelösung

Bei Betrachtung dieser Versuchsreihen ergibt sich, dass ein Theil der zur Prüfung herangezogenen Salze auf die Bestimmung der Wasserhärte keinen wesentlichen Einfluss ausübt, wenigstens dann nicht, wenn der Gehalt eines Wassers an jenen Salzen ein geringer ist, ungefähr gleich demjenigen, wie er bei Gebrauchswässern hier und da vorkommen kann. Von beträchtlichem Einfluss sind dagegen salpetrigsaures Natrium, doppelkohlensaures Natrium, Soda und Pottasche, deren verdünnte Lösungen einen geringeren Seifeverbrauch zur Schaumbildung aufweisen, als selbst destillirtes Wasser; diese Lösungen bilden schon ohne Seifezusatz beim Schütteln einen geringen Schaum.

Daraus erfolgt, dass bei der Beurtheilung der Härte eines Wassers der Gehalt an diesen letztgenannten Salzen insofern in Rücksicht zu ziehen ist, als diese den Gehalt an Kalk und Magnesiumverbindungen geringer erscheinen lassen können, als er bei Abwesenheit dieser Salze gefunden werden würde [1]). Ferner aber

---

1) Ein weiterer Versuch wurde mit Wasser gemacht, das mehrere Male durch eine aus Garten-Mutterboden bestehende Erdschicht filtrirt worden war: das Filtrat musste ungefähr die Zusammensetzung eines Wiesenwassers haben. Es zeigt sich übermässig hart und wurden deshalb Verdünnungen bereitet mit destillirtem Wasser, das selbst 3,0 ccm Seifelösung zur Schaumbildung für sich nahm. Es ergab sich, dass eine achtfache Verdünnung 32 ccm Seifelösung und eine 16fache Verdünnung 18,3 ccm beanspruchte, also etwas mehr als die

zeigt sich an den Versuchen mit Natriumcarbonat, dass die Wilson'sche Methode der Härtebestimmung unter Umständen zu ganz unrichtigen Resultaten führen kann. Wilson hat angegeben, man solle zu 100 ccm des zu prüfenden Wassers 4 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzufügen, damit die Umsetzung der Seife mit den hartmachenden Salzen regelmässig vor sich gehe; wenn man alsdann mit einer Seifelösung titrire, von welcher 36 ccm genau 12 mgr CaO ausfällen, so entsprächen von derselben immer je 3 ccm einem deutschen Härtegrad.

Wäre dem in der That so, dann würde die Wilson'sche Methode von der Clark'schen zweifelsohne den Vorzug verdienen. Es hat sich indessen gezeigt, was auch Tiemann und Gärtner[1]) besonders hervorgehoben haben, dass der Zusatz von Natriumcarbonat bei Gegenwart von Magnesiumsalzen die Endreaction bereits vor der vollständigen Ausfällung ebenjener Salze eintreten lässt, dass mithin das zu prüfende Wasser weniger hart gefunden wird, als es ist. Die Wilson'sche Methode kann daher nur bei solchen Wässern zur Anwendung kommen, welche Magnesiumverbindungen überhaupt nicht oder nur in Spuren enthalten.

Um mich zu überzeugen, ob das von mir verwendete Leitungswasser stark magnesiahaltig sei, derart, dass die Beeinflussung der Härtebestimmung durch die Alkalicarbonate in diesem Gehalte seine

---

Hälfte. Von weiteren Versuchen mit diesem Wasser nahm ich wegen des reichen Gehaltes an den verschiedensten anorganischen und organischen Substanzen Abstand.

1) l. c. p. 80.

Erklärung fände, dampfte ich zwei Liter dieses Wassers bis auf wenige ccm ein und prüfte den Rückstand qualitativ auf Magnesia. Ich erhielt einen reichlichen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat.

Es ist oben bei Erläuterung der Clark'schen Methode darauf hingewiesen worden, dass deren Anwendung zu dem Gebrauch einer Tabelle, wie derjenigen von Faisst und Knauss, nöthigt. Der in diesem Umstande liegenden Unquemlichkeit hat J. Rosenthal zu begegnen gesucht, indem er das Clark'sche Verfahren in passender Weise modificirte. Auf Anregung des Herrn Professor Rosenthal habe ich in einer zweiten Versuchsreihe diese von ihm angegebene Modification einer Prüfung auf ihre Genauigkeit und Brauchbarkeit unterzogen.

Rosenthal geht von einem 10grädigen Wasser aus und stellt auf dieses die Seifelösung ein. Um Wasser von 10 Härtegraden herzustellen, löst man 0,466 gr bei 100° getrocknetes Baryumnitrat d. i. die 10 Centigr CaO äquivalente Menge zum Liter auf. Diese Menge ergiebt sich aus derselben Berechnung, wie sie oben beim Clark'schen Verfahren ausgeführt ist. Wie Rosenthal angegeben hat, müssen von dieser Seifelösung 1,7—1,8 ccm zu 100 ccm destillirten Wassers hinzugesetzt werden, um einen bleibenden Schaum zu erzeugen; ferner entsprechen von derselben immer je 2 ccm einem deutschen Härtegrad. Rosenthal hat daher vorgeschlagen, die Zahl 1,8, welche wir als Wasserfaktor bezeichnen wollen, von der Anzahl der ccm Seifelösung, welche in 100 ccm eines zu untersuchenden Wassers die Schaumbildung bewirken,

abzuziehen ; der Rest müsste durch 2 dividiert werden : der Quotient gäbe alsdann die Härtegrade des geprüften Wassers an. Dass diese Regel ganz allgemein, auch bei Härtebestimmungen in sehr harten Wässern Gültigkeit habe, konnte von vornherein nicht angenommen werden. Man hatte bei allen auf Seifetitration beruhenden Methoden die Erfahrung gemacht, dass in sehr harten Wässern die Umsetzung des fettsauren Alkalis mit den Erdalkalimetallsalzen ganz ungleichmässig von Statten geht, dass der Verbrauch an Maassflüssigkeit ausserordentlich schwankt. Es konnte sich bei der Prüfung dieser Regel nur darum handeln, zu ermitteln, innerhalb welcher Grenzen dieselbe gelte und ob ihr ein praktischer Werth zu komme. Daraufhin wurden nachfolgende Versuche angestellt.

Es wurden mittelst Baryumnitrat Normalwässer in den Graden von 1—10—20 hergestellt, und zwar durch Verdünnen einerseits von sorgfältig bereitetem 10grädigen Wasser, andrerseits von 20grädigem Wasser. Kontrollversuche geschahen durch entsprechende Verwerthung des nach der Clark'schen Methode hergestellten 12grädigen Wassers.

Das in grösserer Quantität bereitete 10grädige Wasser, ebenso auch das 20grädige, wurde in einer mit zwei kleinen U-Röhren versehenen Heberflasche aufbewahrt; von den Röhren enthielt die eine KOH-getränkte, die andere H_2SO_4-getränkte Bimssteinstücke — zur Absorption der in der zur Heberflasche tretenden Luft etwa enthaltenen sauren und ammoniakalischen Dämpfe. Eine in derselben Weise eingerichtete Flasche diente als Behälter des destillirten Wassers, das beim

Verdünnen des 10- bezw. 20grädigen Normalwassers gebraucht wurde. Die 1-, 2- . . . bis 9grädigen bezw. die 11-, 12- . . . bis 19grädigen Wässer wurden in einer zu sechs Versuchen ausreichenden Menge jedesmal frisch bereitet und sogleich mit Seifelösung titrirt.

Zunächst prüfte ich an mehreren Proben destillirten Wassers, die in lose verschlossenen Glasballons verschieden lange und in verschiedenen Räumen aufwahrt worden waren, ob der Wasserfactor 1,8 constant sei, und fand ein Schwanken desselben von 1 bis 3, d. h. 100 ccm der verschiedenen Proben destillirten Wassers brauchten 1 bis 3 ccm Seifelösung, um beim Schütteln einen bleibenden Schaum zu liefern. Frisch am Destillationsapparate aufgefangenes Wasser verlangte dagegen stets 1,7 bis 1,8 ccm Seifelösung. Das gleiche Resultat fand ich fast immer bei Wasserproben, die in Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen aufbewahrt waren. Wurden die Proben, welche mehr als 2 ccm Seifelösung verbrauchten, gekocht, so ergab sich bei den meisten ein Wasserfactor von 1,6 bis 1,9 ccm. Diese Differenz ist bei den längere Zeit aufbewahrten Wässern auf absorbirte Luft bezw. atmospärische Kohlensäure zurückzuführen.

Es empfiehlt sich hiernach das bei Härtebestimmungen zu verwendende destillirte Wasser zuvor auszukochen, wenn nicht frisch bereitetes zur Verfügung steht. Zeigt das ausgekochte Wasser einen anderen Wasserfactor als 1,8 — er sollte von diesem Werth nicht um mehr als 0,1 bis 0,2 differiren —, so ist der ermittelte Faktor statt 1,8 in Rechnung zu ziehen.

Die erhaltenen Resultate sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar giebt die erste

Columne die Anzahl der Härtegrade, die zweite die wirklich verbrauchten ccm der Seifelösung, die dritte die nach Rosenthal berechnete, den Härtegraden des betr. Wassers entsprechende Anzahl ccm Seifelösung und die letzte Columne die Differenz des erhaltenen und des nach Rosental zu berechnenden Resultates (Differenz der Werthe der zweiten und dritten Columne) an.

I.

100 ccm Wasser vom Härtegrad	brauchten	verlangen nach Rosenthal	Differenz
10	21,8	21,8	0
9	19,8	19,8	0
8	17,8	17,8	0
7	16	15,8	+0,2
6	14,1	13,8	+0,3
5	13,1	11,8	+1,3
4	11,9	9,8	+2,1
3	9,7	7,8	+1,9
2	7,4	5,8	+1,6
1	4,8	3,8	+1,0
1/2	3,3	2,8	+0,5
0	1,8	1,8	—

II.

10	21,8	21,8	0
11	23,8	23,8	0
12	25,8	25,8	0
13	27,5	27,8	—0,3
14	29,5	29,8	—0,3
15	31,3	31,8	— 0,3
16	—	—	—
17	34,1	35,8	—1,7
18	—	—	—
19	—	—	—
20	41,2	41,8	—0,6

III.

100 ccm Wasser vom Härtegrad	brauchten	verlangen nach Rosenthal	Differenz
16	34,5	33,8	—0,7
17	35,4	35,8	—0,4
18	37,7	37,8	—0,1
19	39,7	39,8	—0,1
20	41,8	41,8	0

Die Tabellen selbst zeigen, dass die Rosenthal'sche Berechnung für die Grade zwischen 8 und 12 genau stimmt und nahezu für die Grade von 6 bis 15; die Differenz zwischen der berechneten und der durch den Versuch ermittelten Anzahl ccm Seifelösung ist bei den ersten und letzten Graden innerhalb jener Grenzen noch so gering, dass auch für diese jene Berechnung ohne weiteres Anwendung finden kann.

Bei derjenigen Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Tabelle III zusammengestellt sind, wurde von einem 20grädigen Normalwasser ausgegangen und auf dieses die Seifelösung eingestellt und zwar so, dass 100 ccm 20grädiges Wasser 41,8 Seifelösung erforderten. Die durch Verdünnen von 20grädigem Wasser mit destillirtem Wasser bereiteten nächst niedrigen Härtestufen wiesen einen mit der Berechnung vollkommen übereinstimmenden Seifeverbrauch auf. Bei 17grädigem Wasser wurde eine kleine und bei 16grädigem eine beträchtliche Differenz beobachtet. Ueber diese Grenze hinaus habe ich die begonnene Reihe nicht fortgesetzt.

Nach Tabelle I und II steigt von 6 ab die Differenz bis 4° beträchtlich, um dann wieder zu fallen, während dieselbe von 13° abfällt, jedoch in langsamerer

Weise. Die Differenzen zeigen unter sich keine Uebereinstimmung, die etwa auf ein gleichmässiges Ansteigen und Abfallen schliessen lassen könnten. Bei den höheren Graden werden die Proben nicht mehr so scharf, wohl wegen des mit der steigenden Härte zunehmenden Alkoholgehaltes der im Schüttelcylinder befindlichen Flüssigkeit. Der Schaum tritt ziemlich früh auf, und einige Zehntelccm. vor der Grenze zeigt er eine gewisse Beständigkeit, wenngleich keine so grosse Höhe, dass man nicht mit derselben Sicherheit den Seifezusatz trifft wie bei den geringen Graden. Diese Erscheinung beruht höchst wahrscheinlich auf der der Seifebildung ungünstigen Menge des Alkohols.

Die erläuterte Modification des Clark'schen Verfahrens gibt also, wie aus der Tabelle hervorgeht, die Härtegrade solcher Wässer genau und übereinstimmend an, welche gewöhnlich zur Untersuchung gelangen; ein Wasser, das einen geringeren Härtegrad als 6 zeigt, dürfte sehr selten zu prüfen sein. Da man also für die am häufigsten vorkommenden Härtebestimmungen nur den Wasserfaktor 1,8 bei der Berechnung braucht, wenn man die concentrirtere Rosenthal'sche Seifelösung benutzt, so ist mit dieser Abänderung der Clark'schen Methode für die Wasseranalyse eine wesentliche Erleichterung gewonnen.

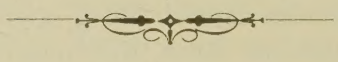
Bei sehr harten Wässern wird man sich in derselben Weise helfen, wie dies sämmtliche Methoden verlangen, nämlich dadurch, dass man in einem Vorversuch ungefähr die Härte bestimmt und dann das Wasser in dem Maasse verdünnt, dass die der verdünnten Portion noch verbleibende Härte innerhalb der erwähnten Grenzen liegt. Die Anzahl der Härte-

grade, welche das unverdünnte Wasser zeigt, wird dann leicht zu berechnen sein unter Zugrundelegung der stattgehabten Verdünnung.

Nicht unwichtig dürften einige Beobachtungen erscheinen, welche bei der Anstellung dieser Versuche wiederholt gemacht wurden.

Zuerst folgende Beobachtung über das Verhalten der Seifelösung: Die anfänglich hergestellte Seifelösung wurde filtrirt und das klare Filtrat durch Zusatz von Alkohol von 56° Tr. auf die Normalwasserlösung eingestellt. Dabei zeigte sich, dass beim Zusatz einer erheblichen Menge von Alkohol eine Trübung auftrat, welche bei längerem Stehen der Lösung stetig zunahm. Diese Erscheinung beruht jedenfalls auf der ganz allmählich erfolgenden Ausscheidung geringer Mengen in Alkohol unlöslicher Salze (Kaliumcarbonat?). Ferner ist es für die Wirksamkeit der Seifelösung sehr von Wichtigkeit, welche Temperatur in dem Raum herrscht, in welchem die Versuche vorgenommen wurden. Bei höherer Temperatur bilden sich die Schäume leichter und in grösserer Höhe, sodass eine geringere Menge Seifelösung zur Erzeugung der Endreaction erforderlich erscheinen kann als bei niederer. —

Bei der Anstellung der Versuche selbst erhält man genauere Resultate, wenn man den ersterhaltenen Schaum zerplatzen lässt und dann nochmals schüttelt. Bei kritischen Punkten dürfte diese Beobachtung nicht unwichtig sein, da der zweite Schaum entschieden höher und beständiger ist. In der Zwischenzeit ist offenbar die Zersetzung vollständig vor sich gegangen, sodass selbst ein geringer Ueberschuss von Seifelösung bei Wiederholung des Schüttelns deutlich hervortritt.

Die Versuche wurden im Wintersemester 1888/89 im physiologischen Laboratorium der kgl. b. Universität zu Erlangen angestellt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. J. Rosenthal für die gütige Anregung zu vorliegender Arbeit und Herrn Dr. O. Schulz für seine liebenswürdige und umfangreiche Unterstützung bei Anfertigung derselben meinen ergebensten Dank auszusprechen.